

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-168802

(P2004-168802A)

(43) 公開日 平成16年6月17日(2004.6.17)

(51) Int.Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

C08F 120/28

C08F 120/28

4H006

C07C 69/54

C07C 69/54

Z

4J027

C08F 138/00

C08F 138/00

4J100

C08F 299/02

C08F 299/02

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2002-332979 (P2002-332979)

(22) 出願日 平成14年11月18日 (2002.11.18)

(71) 出願人 599103731

澤口 孝志

神奈川県横浜市港南区芹が谷五丁目48-7

(71) 出願人 596056896

株式会社三栄興業

埼玉県三郷市戸ヶ崎3丁目302

(71) 出願人 390014856

日本乳化剤株式会社

東京都中央区日本橋小舟町4番1号

(74) 代理人 100061815

弁理士 矢野 敬雄

(74) 代理人 100094798

弁理士 山崎 利臣

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 両親媒性メタクリレート及びその重合体

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、新規構造を有するメタクリレートを重ねることにより表面張力低下能に優れた非フッ素系炭化水素界面活性剤を提供する。

【解決手段】 本発明の重合体は、一般式(2)で表される構造を有する。

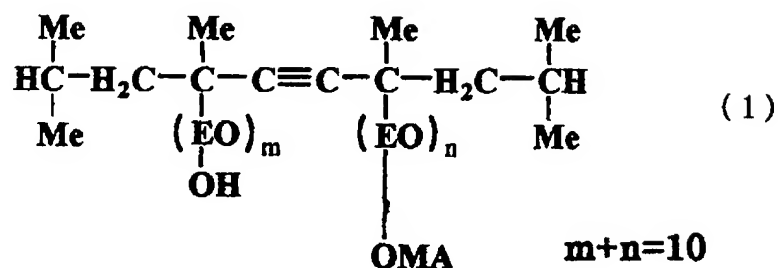
【化1】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式(1)で表される両親媒性メタクリレート。

【化 1】



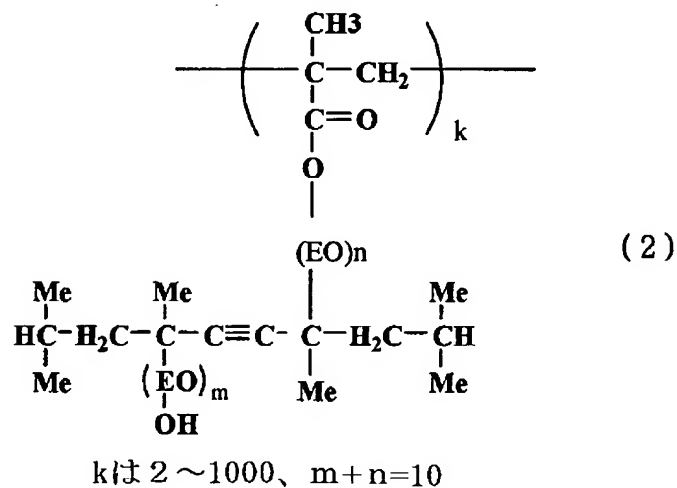
10



【請求項 2】

下記一般式(2)で表される両親媒性メタクリレート重合体。

【化 2】



20

30

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、両親媒性メタクリレート及びその重合体に関する。

40

【0002】

【従来技術】

従来から分子中に親水性基と疎水性基を有する両親媒性特性を示すいくつかの化合物が知られており、例えばフッ素化合物は低表面自由エネルギーを持つ代表的な物質であり、界面活性剤等へ広く応用されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、親水基、疎水基を併せもつアセチレン化合物を基本構造として有する新規なメタクリレートと、その重合体を提供する。

【0004】

50

【課題を解決するための手段】

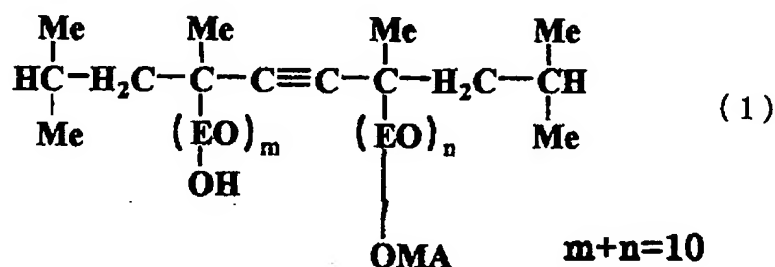
本発明者は、安価で高性能な非フッ素系炭化水素界面活性剤の開発とその用途開発を目的とし鋭意研究し、新規な化学構造として親水基、疎水基を併せもつアセチレン化合物を側鎖とするポリメタクリレートを見いだすに至った。

さらに詳細には、かかる新規な化学構造として、近年、親水基、疎水基を併せもつアセチレン化合物（例えば米国エアプロダクツ社のサーフィノールシリーズと呼ばれる化合物）を出発原料として用いることにより新規なメタクリレートを得ることができ、さらにかかるメタクリレートを重合することにより表面張力低下能に優れた非フッ素系炭化水素界面活性剤を得ることに成功した。

【0005】

より具体的には本発明にかかる新規メタクリレートは、下記一般式（1）で表される両親媒性メタクリレートである。

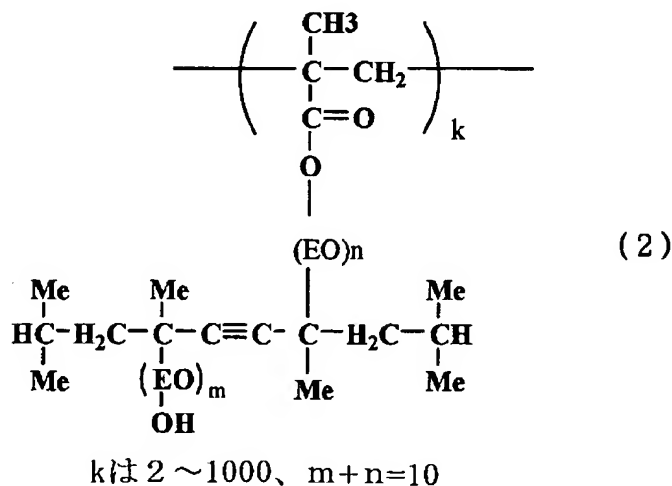
【化3】



【0006】

さらに、本発明は、かかる新規メタクリレートを重合して得られる、下記一般式（2）で表される両親媒性メタクリレート重合体である。

【化4】



【0007】

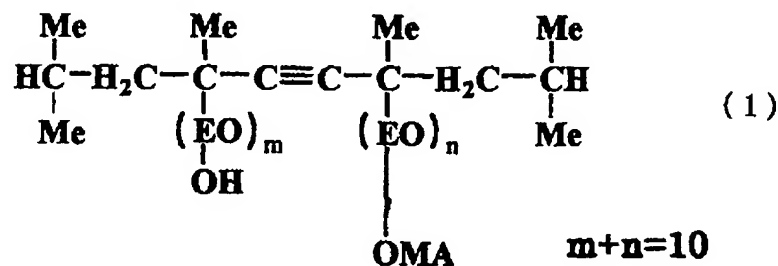
【発明の実施の形態】

以下本発明を実施の形態に即して詳細に説明する。

両親媒性メタクリレート

本発明にかかる両親媒性メタクリレートは、一般式(1)で表されるものであることを特徴とする。すなわち、アセチレン基に結合したアルキル基に置換された2つのエチレンオキシド末端の水酸基のうち一方の水酸基のみメタクロイル化された構造を有する。ここで前記アルキル基については特に制限はなく、アセチレン基の隣の炭素に水酸基が置換されていれはよい。またエチレンオキシドの置換数についても特に制限はなく、両方合計した数が10以下であればよい。

【化5】



【0008】

また、かかる両親媒性メタクリレートは、水酸基置換アルキル基で両方の炭素に結合したアセチレン化合物を出発物質とし、まず通常公知の方法によりこれらの水酸基に対し適当な数エチレンオキシド化し、さらに、その一方のエチレンオキシド末端水酸基にメタクロリロイル化することにより得ることができる。

ここで、メタクロリロイル化には、種々の置換基を有する化合物が使用できる。またメタクロリロイル化反応の精製物が、モノメタクロリロイル化物とともに、未反応物や、ジメタクロリロイル化物が共存する場合がある。必要な場合、通常公知のクロマトグラフィー等の分離手段を用いて、モノメタクロリロイル化物を単分離することも可能である。

【0009】

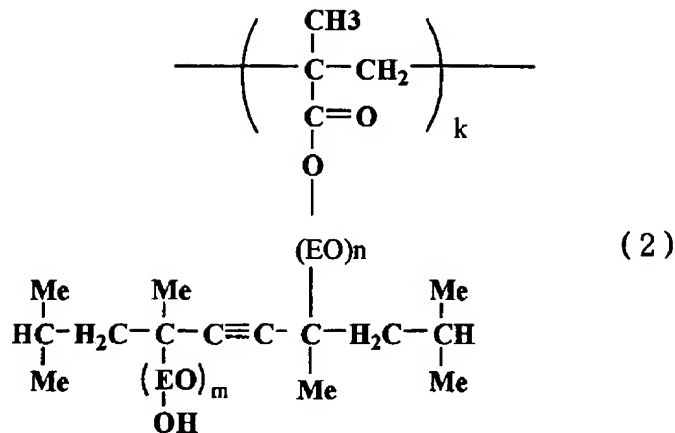
かかる両親媒性メタクリレートの構造は、通常公知の化学分析方法により容易に確認できる。例えば、元素分析、赤外線吸収スペクトル、核磁気共鳴スペクトルなどの各スペクトル法、質量分析法などである。また純度についても通常公知の分析用クロマトグラフィーで確認できる。

【0010】

両親媒性メタクリレートの重合体

本発明にかかる重合体は、上で説明した本発明の両親媒性メタクリレートを種々の重合条件で重合させて得られた重合体である。また、他のモノマーとの種々の共重合体も含まれる。好ましくは下記一般式(2)で表される両親媒性メタクリレート重合体である。

【化6】



kは2~1000、m+n=10

ここで、kは特に制限はないが2~1000である。

【0011】

重合条件は、通常のアクリレート系モノマーが重合可能な条件であれば特に制限はなく、種々のラジカル重合反応、アニオン重合反応、カチオン重合反応等が使用可能である。特に適当なラジカル重合開始剤を用いた溶液重合、懸濁重合、エマルジョン重合などが好ましい。

【0012】

【実施例】

以下本発明の実施例を説明するが、本発明がこれら実施例に限定されるものではない。

（実施例1）モノメタクリレートの合成

攪機、温度計、空気導入管及び精留塔を取り付けたフラスコ（2L）にサーフィノール465（エアーフロダクツジャパン株式会社製、平均分子量666）666g、シクロヘキサン799.2g、ヒドロキノンモノメチルエーテル50PPmを含むメタクリル酸メチル87.5g（0.875モル、モル比0.875）、ジエチルヒドロキシルアミン0.33g、ヒドロキノンモノメチルエーテル0.33g、ジブチルヒドロキシトルエン0.02gを仕込み、乾燥空気を10mL/minの速度で吹き込みながら加熱還流し、系内の水分を除去した。次にオルトチタン酸イソプロピル（テトライソプロピルチタネート）9.99g（サーフィノール465に対して1.5重量%）を加えた。反応中、ヒドロキノンモノメチルエーテル50PPmを含むメタクリル酸メチル87.5g（0.875モル、モル比0.875）を追加仕込みした。釜温度は81~83℃、塔頂温度55~65℃の範囲になるように還流比を調節してメタノールをメタクリル酸メチルとの共沸物として留去しながら反応を行った。8時間30分後、反応液をHPLC分析したところ反応率は95.8%となったので反応を終了した。反応液を60~70℃に冷却し、ガレオンアースV2（水澤化学工業（株））を0.37g及びセライト545を3.67g添加し、攪下5%第二リン酸ソーダ199.8gを30分間で滴下し、1時間30分した。次いで釜温度45~65℃で約15kPa減圧下3時間低沸物の留去を行ない、過することによりサーフィノール465モノメタクリレート640.2g（収率87.2%）を得た。製品はHPLC分析により原料サーフィノール465が23.7%、モノメタクリレート50.6%、ジメタクリレート25.7%の組成である。また、色相はGardner色数2であった。

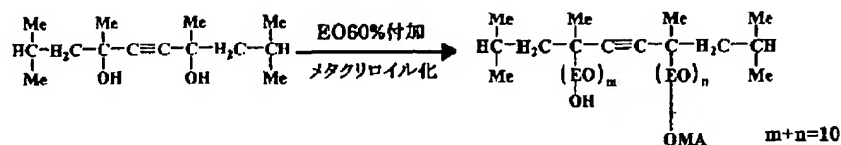
IR分析：3481cm⁻¹（OH由来）、1720cm⁻¹（エステル由来）

【0013】

得られたモノメタクリレートをリサイクルGPCで分取・精製した。すなわち、得られたモノメタクリレートをTOF-MS、GPC及び¹H-NMRで分析したところ、ジメタ

クリレートが混合していることが明らかとなったので、リサイクルGPCを用いて分取精製を試みた。分取フラクションは、モノエステルが主成分（分子量分布の分散度 $M_w/M_n=1.0$ ）であることを、 ^1H-NMR 及び、GPCで確認した。

【化7】



10

【0014】

（実施例2）重合反応

重合は、溶媒としてベンゼンを用いて、開始剤としてAIBNを用いた。これらとともに試験管に仕込み、凍結・脱気・窒素置換後、封管して60℃で3時間重合を行った。モノマー濃度 $[M]=0.18\sim1.8\text{mol/l}$ 及び開始剤濃度 $[AIBN]=1.8\text{mol/l}$ とした。

【0015】

反応生成物の分析は、主にTHFを溶離液とするGPC、IR及び ^1H-NMR で行な

20

た。両親媒性特性は、表面張力と動的光散乱で検討した。図1にメタクリレートモノマーのラジカル重合で得られたポリマーGPC曲線の一例を示した。生成ポリマーは単峰性であり、その分子量特性は、 $M_n=1.7\times 10^4$ 、 $M_w/M_n=1.1$ であった。モノメタクリレートの重合結果を表1に示す。

【0016】

【表1】

表 1

モノメタクリレートの重合特性

モノマー濃度 (mol/l)	開始剤濃度 (mol/l)	重合時間 (h)	収率 (wt %)	Mn ($\times 10^4$)	Mw/Mn	ゲル化
0.18	0.018	3	10.4	1.6	1.1	—
0.18	0.018	3	6.5	1.2	1.1	—
0.18	0.018	3	21.0	2.4	1.5	—
0.18	0.018	3	39.7	3.1	1.5	—
0.36	0.036	3	52.6	2.7	1.5	—
0.36	0.09	3	0.8	0.28	1.1	—
0.54	0.09	3	2.8	0.33	1.1	—
0.90	0.09	3	5.7	0.37	1.1	—
1.8	0.018	3	73.2	22.4	4.8	○
1.8	0.09	3	—	—	—	○

30

40

【0017】

表1より、仕込みモノマー濃度が1.8Mではゲル化した。同一重合条件においの分子量や収率が著しく異なるのはGPCでの分取調製において、分取毎にモノマー中のEO鎖の長さが異なることによると考えられる。また低収率での M_w/M_n 値が1.1と極めて低

50

い値となっているのは、GPC測定試料中のポリマーの濃度が低いことによると考えられる。しかしながら、 M_w/M_n 値は収率の増加とともに著しく増加する傾向が認められ、これはジアクリレートモノマーが幾分含まれていることによると考えられる。

【0018】

生成ポリマーの水分散液による表面張力の濃度依存性を図2に示した。ポリマー及びモノマーどちらの場合も濃度の増加とともに表面張力は著しく低下し、ポリマーで0.4g/L及びモノマーで2g/L付近に臨界ミセル濃度(CMC)が確認され、その表面張力はポリマーで80.4mN/m及びモノマーで80.5mN/mであった。これらの結果から、本発明のメタクリレートは低濃度領域で優れた表面張力低下能を示し、さらにポリマーではモノマーに比べ、より低濃度領域でのCMCを示すことが分かる。これらの表面張力低下能は、フッ素系界面活性剤に匹敵するものである。

10

【0019】

水分散液中に形成される分子会合体の平均粒径を図3に示した。ポリマー及びモノマーどちらの場合も分子会合体の粒径は濃度の増加とともに大きくなるが、CMC以降はほぼ一定の値を示し、その平均粒径はモノマーで約180nm及びポリマーで約200nmであった。このように、ポリマー化によりさらに高次会合しミセルのサイズが大きくなることが示唆される。これらの分子会合体はアセチレン基の強い疎水性相互作用により多分子膜構造を形成したと考えられる。

【0020】

さらに、図4には水分散液による1g/Lの粒径分布(25℃)の測定結果を示した。

20

【0021】

【発明の効果】

本発明のかかる、さらにかかる新規構造を有するメタクリレートを重合することにより表面張力低下能に優れた非フッ素系炭化水素界面活性剤を得る。

【図面の簡単な説明】

【図1】メタクリレートモノマーのラジカル重合で得られたポリマーGPC曲線の一例を示す。

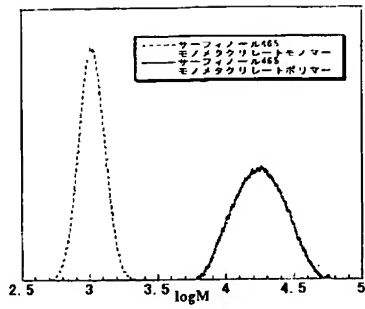
【図2】生成ポリマーの水分散液による表面張力の濃度依存性(25℃)を示す。

【図3】水分散液中に形成される分子会合体の平均粒径の濃度依存性(25℃)を示す。

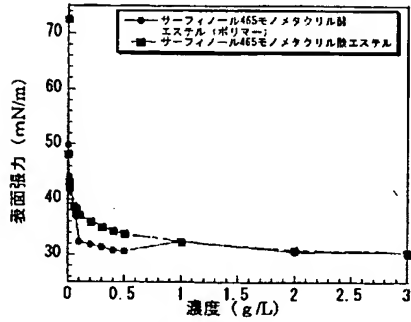
【図4】水分散液による1g/Lの粒径分布(25℃)の測定結果を示す。

30

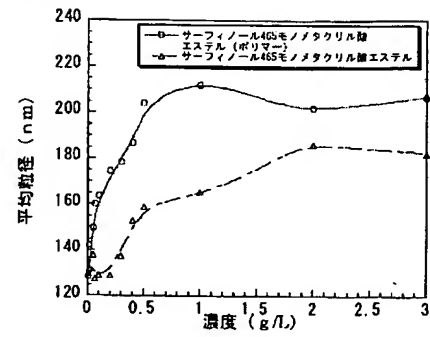
【図 1】



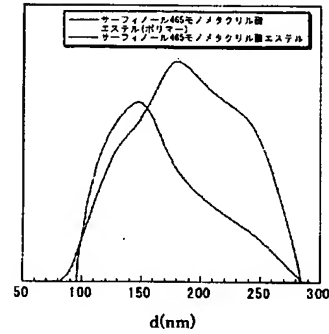
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(74)代理人 100099483

弁理士 久野 琢也

(74)代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト

(74)代理人 100110593

弁理士 杉本 博司

(72)発明者 澤口 孝志

神奈川県横浜市港南区芹が谷五丁目48-7

(72)発明者 王 仲堅

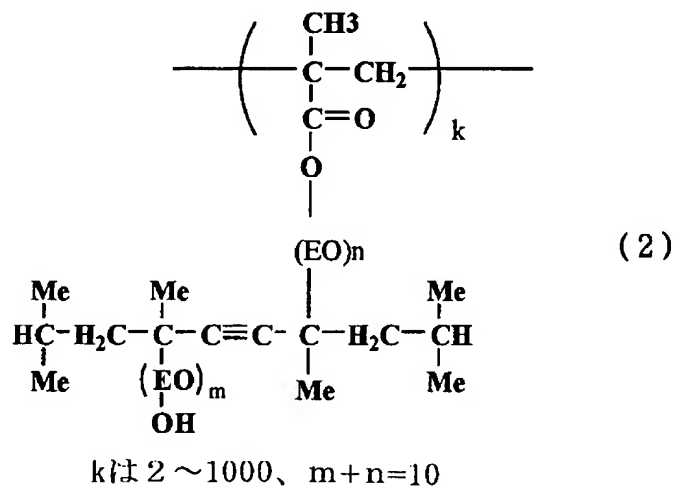
神奈川県川崎市川崎区千鳥町1番1号 日本乳化剤株式会社川崎事業所研究部内

Fターム(参考) 4H006 AA01 AB46 BN10 BP10

4J027 AC03 AC06 CB09 CC02 CD00

4J100 AL08P AT05P AT08P BA03P BA08P CA01 DA04 DA28 JA15

【要約の続き】



【選択図】 なし